



# Elucidation of Modifying Effect of Ni and Co Catalysts with Secondary Metals for the Steam Reforming of Model Compounds of Biomass-derived Tar

著者	小池 充
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004935号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58897">http://hdl.handle.net/10097/58897</a>

氏 名	こいけ みつる
授 与 学 位	小池 充
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成26年3月26日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
	Elucidation of Modifying Effect of Ni and Co Catalysts with
	Secondary Metals for the Steam Reforming of Model Compounds of
	Biomass-derived Tar
	(バイオマスタールモデル化合物の水蒸気改質反応における Ni およ
	び Co 触媒への第二金属修飾効果の解明に関する研究)
指 導 教 員	東北大学教授 富重 圭一
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 富重 圭一 東北大学教授 村松 淳司
	東北大学教授 松本 祐司

## 論文内容要旨

### 【第1章 緒言】

近年, 大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の増加や化石資源の枯渇が懸念されており, またエネルギー多様性の観点からも再生可能かつカーボンニュートラルな新エネルギー資源開発が急務である. 新エネルギー資源の一つであるバイオマスは, 唯一貯蔵可能で多様な用途をもつ有機性資源である. 触媒ガス化プロセスでは, バイオマスを低温熱分解させ, タール(有機化合物の混合物)を生成する. その後, タールは接触水蒸気改質を経て, 化学原料に利用可能な高濃度の合成ガス (CO+H<sub>2</sub>) へと変換される ( $C_nH_mO_l + (n-l)H_2O \rightarrow nCO + (n+m/2-l)H_2$ ). そのため, このプロセスには, 低温でも高効率でタールを改質する触媒の開発が必要不可欠である. 熱分解タールの水蒸気改質は, 実条件に近い一方で, 反応条件の最適化や炭素析出の原因物質の特定が困難である. 本研究では, タール中に多く存在する芳香族炭化水素をモデル化合物とした水蒸気改質反応により, 活性金属種や炭素析出経路の解明を行い, 今後の触媒開発指針を与えることを目的とした.

### 【第2章 トルエンの水蒸気改質反応を用いた fcc Co-Fe 合金および bcc Co-Fe 合金の活性評価<sup>1)</sup>】

Co-Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は熱分解タールに高い水蒸気改質活性を示すことがわかっている<sup>2)</sup>. しかし, この触媒上には Co rich fcc Co-Fe 合金と Fe rich bcc Co-Fe 合金が共存し, 活性金属種の特定は困難であった. そこで, Co と Fe の酸素親和性に着目し, 反応条件制御による活性金属種の特定を行った. Table 1 に Co-Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (Fe/Co = 0.25)を用いたトルエンの水蒸気改質反応における水素分圧依存性を示す. キャリアガスに窒素のみを用いると, 反応開始直後から経時的な活性低下を示し, 最終的にはトルエン転化率 10%程度と非常に低い触媒活性を示した. 一方, キャリアガス中の水素分圧増加に伴い, 初期活性および定常活性が向上した. 以上から, 水素

添加は、触媒活性・安定性に正の添加効果を示した。還元後および反応後の XRD 測定結果 (Fig. 1A), および Vegard 則を用いて算出した Co-Fe 合金中の Fe 濃度 (Fig. 1B) より, 触媒還元後では, Co rich fcc Co-Fe 合金および Fe rich bcc Co-Fe 合金由来ピークが観測された (Fig. 1a)。窒素キャリアでの反応後, fcc Co-Fe 合金ピークのみ観測され, bcc Co-Fe 合金由来ピークは消失した (Fig. 1b)。したがって, Fe rich bcc Co-Fe 合金は, 反応中, 容易に酸化されることが示唆された。一方, キャリアガス中の水素分圧増加に伴い bcc Co-Fe 合金ピークが維持され, 水素添加による酸化抑制効果がみられた。以上より, Co-Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上の Fe rich bcc Co-Fe 合金粒子が活性種であることが示唆された。

Table 1 Catalytic performance in the steam reforming of toluene with and without hydrogen addition over Co-Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/Co = 0.25)

Entry	Gas flow rate /mmol min <sup>-1</sup>		After 5 min		Steady-state	
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Conv. of toluene/%	H <sub>2</sub> /CO	Conv. of toluene/%	H <sub>2</sub> /CO
1	10.7	0.0	38.2	9.9	12.9	16.4
2	8.8	1.9	45.5	7.5	19.6	7.4
3	7.9	2.8	71.8	4.1	31.1	6.5
4	7.0	3.8	71.5	4.6	43.5	5.8
5	5.1	5.6	71.6	4.9	52.0	5.0
6	0.0	10.7	76.8	4.0	68.2	3.6

Reaction conditions:  $T = 873$  K,  $t = 80$  min,  $W = 50$  mg,  $W/F = 0.05$  g h mol<sup>-1</sup>,  $S/C = 3.4$  (toluene/H<sub>2</sub>O = 0.19/4.4 mmol min<sup>-1</sup>).

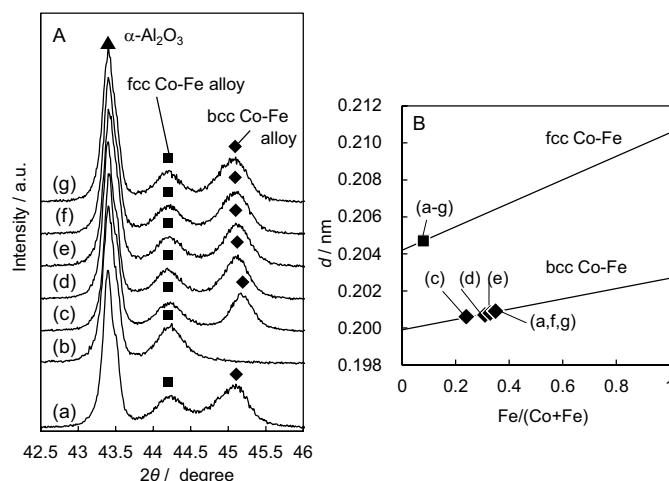


Fig. 1 (A) XRD patterns of Co-Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/Co = 0.25), and (B)  $d$  spacing of the peaks of fcc Co-Fe and bcc Co-Fe as a function of Fe/(Co + Fe). (a) After reduction pretreatment, (b-g) after steam reforming of toluene (Table 1, entry 1-6).

### 【第3章 均一 Ni-Fe 合金微粒子の形成とモデル化合物および熱分解タール水蒸気改質反応への適用 5】

当研究室では, Ni-Fe, Ni-Co, Co-Fe 合金触媒が比較的高い改質活性を示すことを報告してきた<sup>2-4)</sup>。しかし, 含浸法により調製したこれらの触媒は, 活性サイトである合金粒子の粒径および組成が不均一である。触媒活性を十分に引き出すためには, 粒径や組成が均一な合金粒子の調製が必要となる。本章では, Ni-Mg-Fe-Al hydrotalcite を触媒前駆体として調製した Ni-Fe 合金担持触媒の構造, モデル化合物を用いた炭素析出耐性の検討, および熱分解タールの水蒸気改質反応への適応性を検討した。還元処理後の Ni-Fe/Mg/Al 触媒 (Fe/Ni = 0.25) の XRD 測定 (Fig. 2A) から Vegard 則より算出した Ni-Fe 合金組成は Fe/Ni = 0.2 であった。一方, STEM-EDX 測定 (Fig. 2B) から, Ni-Fe 合金の粒子径は約 9.5 nm であり, 各合金微粒子の Fe/Ni 組成は 0.17-0.22 程度であった。

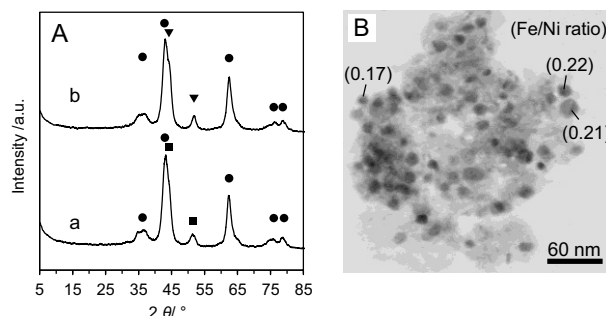


Fig. 2 XRD patterns (A) and STEM image (B) of reduced catalysts. A: (a) Ni-Fe/Mg/Al (Fe/Ni = 0.25), (b) Ni/Mg/Al. Crystalline phases: (●) Mg(Ni, Fe, Al)O phase, (■) Ni-Fe alloy and (▼) Ni metal; B: STEM-EDX analysis of the particle of Ni-Fe/Mg/Al (Fe/Ni = 0.25).

Table 2. Catalyst properties and catalytic performance in steam reforming of toluene

Catalyst	Fe/Ni	H <sub>2</sub> ads. <sup>[a]</sup> / $\mu$ mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Toluene conv./%
Ni/Mg/Al	0	43	53.3
Ni-Fe/Mg/Al	0.25	39	89.6
Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	44	26.5
Ni-Fe/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	11	26.3

Reaction conditions:  $W_{cat} = 100$  mg, steam/carbon = 1.7 (toluene/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/11.8/71.1), 873 K, 30 min,  $W/F = 0.05$  g h mol<sup>-1</sup>. <sup>[a]</sup> Measured by H<sub>2</sub>-pulse adsorption at r.t.

EDX および XRD 測定からの Ni-Fe 合金組成がほぼ一致したことから、均質 Ni-Fe 合金微粒子形成を確認した。さらに、トルエン、フェノールおよびベンゼンの水蒸気改質反応における Fe 添加量依存性から、最適触媒は Ni-Fe/Mg/Al (Fe/Ni = 0.25) となった。また、Hydrotalcite 由来触媒および  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持触媒を用いたトルエンの水蒸気改質反応結果を Table 2 に示す。  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持触媒における Fe 添加効果はみられず、hydrotalcite 由来触媒において顕著な Fe 添加効果がみられた。また、20 時間のトルエン水蒸気改質反応より、Ni-Fe/Mg/Al 触媒ではトルエンの分解および CO 不均化反応由来の炭素析出を抑制し、Ni-Fe 合金の凝集や合金組成の変化は観測されなかった。以上から、均一 Ni-Fe 合金微粒子の形成により改質活性および触媒安定性が飛躍的に向上したと考えられる。また、熱分解タール水蒸気改質反応においても Ni-Fe/Mg/Al 触媒 (Fe/Ni = 0.25) が最も高い改質活性を示した。

#### 【第 4 章 タールモデル化合物の水蒸気改質反応におけるメカニズム解明と炭素析出耐性の検討】

第 3 章において、Ni-Fe/Mg/Al 触媒 (Fe/Ni = 0.25) を用いたモデル化合物の水蒸気改質反応において基質の反応性は“ベンゼン > トルエン > フェノール”の順となり、Fe 添加効果が基質により異なることが示唆

Catalyst	Reactant	Gas yield/%-C	TOF/s <sup>-1</sup> [a]
Ni/Mg/Al	Toluene	12.6	1.2
	Phenol	11.8	1.4
Ni-Fe/Mg/Al (Fe/Ni = 0.25)	Toluene	18.3	2.0
	Phenol	9.0	1.2

Reaction conditions:  $T = 873$  K,  $t = 80$  min,  $W_{cat} = 30$  mg,  $W/F = 0.01$  g h/mol, toluene/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/11.8/35.6 (S/C = 1.7), phenol/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/11.6/33.4 (S/C = 1.9)<sup>[a]</sup> TOF was calculated based on H<sub>2</sub> adsorption amount (Table 2).

された。この章では、トルエンおよびフェノールを反応基質とし、反応メカニズムと炭素析出経路についての知見を得ることを目的とした。Table 3 に低転化率条件でのトルエンおよびフェノールの水蒸気改質反応結果を示す。Ni/Mg/Al 触媒は反応基質によらず、反応速度は同程度であった。これに対して、Ni-Fe/Mg/Al 触媒では、トルエン水蒸気改質活性は高い一方、フェノールの水蒸気改質においては Fe の添加効果はみられなかった。さらに、トルエンおよびフェノールの水蒸気改質反応を交互に行ったところ (Fig. 3)、フェノールの水蒸気改質反応後に改質活性が低下し、繰り返し反応しても改質活性の増加はみられなかった。以上から、Ni-Fe/Mg/Al 上の水蒸気改質反応において、フェノール由来炭素種が活性点を被覆し、Fe 添加効果を阻害しており、水蒸気改質反応中に除去することは困難であることが示唆された。以上から、熱分解タールの水蒸気改質反応において、フェノールなどの含酸素芳香族化合物が炭素析出の要因であると考えられる。

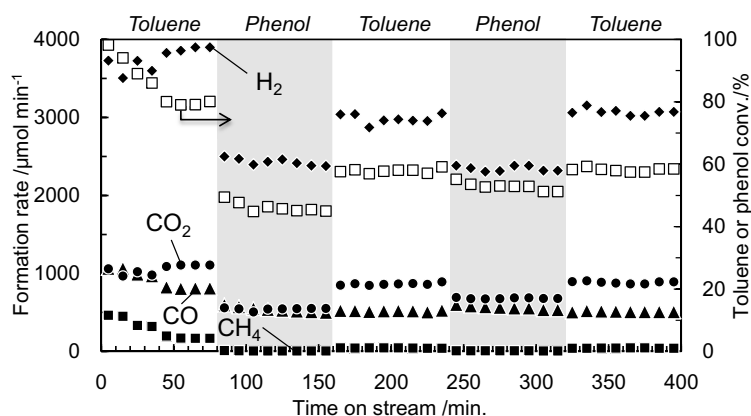


Fig. 3 Reactant dependence on the formation rates of products and conversion in steam reforming over Ni-Fe/Mg/Al (Fe/Ni = 0.25)  
Reaction conditions:  $T = 873$  K,  $W_{cat} = 100$  mg,  $W/F = 0.09$  gh/mol, toluene/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/11.8/35.6 (S/C = 1.7), phenol/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/11.6/33.4 (S/C = 1.9)

## 【第5章 モデル化合物および熱分解タールの水蒸気改質反応におけるNi触媒へのMnO<sub>x</sub>添加効果<sup>6)</sup>】

これまでの研究より、NiとRedox能の高いCeを同時含浸したNi+CeO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒が熱分解タールの水蒸気改質活性、炭素析出抑制に高い性能を示すことが明らかになっている<sup>7)</sup>。そこで、より酸化力が強いMnを添加することでNi上に析出した炭素分をより高効率で除去できると考え、Ni+MnO<sub>x</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の触媒性能評価を行った。トルエンおよび熱分解タールの水蒸気改質反応において、Ni+MnO<sub>x</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(MnO<sub>x</sub> (as MnO<sub>2</sub>) = 20 wt%)は最も高い炭素析出耐性を示した。還元後のXRDおよび水素吸着量測定より、Ni金属粒子はMnO<sub>x</sub>に被覆されていることが示唆された。Ni-MnO<sub>x</sub>界面の形成により、水由来の酸素種がMnO<sub>x</sub>からNi上の炭素種へ供給され、水蒸気改質活性が向上したものと考えられる。

## 【第6章 総括】

バイオマスタールモデル化合物を用いた水蒸気改質反応において、Co-Fe触媒系では適切な反応条件の設定により活性種(bcc Co-Fe)の特定に成功した(第2章)。また、第二金属添加Ni触媒系では、性状が明確な触媒を得つつ、モデル化合物と熱分解タールの水蒸気改質を行うことで、構造の効果を明確に評価できた(第3-5章)。特に、複数のモデル基質を用いることで、熱分解タールからの炭素析出経路を明らかにした(第4章)。熱分解タールの水蒸気改質反応のみでは得られなかったこれらの知見は、さらなる高性能触媒の開発に役立つものと考えられる。

[1] M. Koike, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 140-141 (2013) 652, [2] K. Tomishige, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 121-122 (2012) 95, [3] K. Tomishige, et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, 392 (2011) 248, [4] K. Tomishige, et al., *Fuel*, 112 (2013) 654, [5] M. Koike, et al., *ChemSusChem*, 5 (2012) 2312; D. Li, M. Koike, et al., *ChemSusChem*, in press, [6] M. Koike, et al., *Fuel*, 103 (2013) 122, [7] K. Tomishige, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 68 (2006) 160.

# 論文審査結果の要旨

小池充君は、バイオマス資源から合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を高効率に変換するための Ni および Co を主金属とした新規固体触媒開発を行い、構造解析によりその触媒構造を明らかにした。さらに、バイオマス由来タールのモデル化合物を用いた水蒸気改質反応により、開発触媒における、反応中の活性点構造の変化や、それに伴う触媒性能の変化についても解明した。

近年、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度の増加や化石資源の枯渇が懸念されており、またエネルギー多様性の観点からも再生可能かつカーボンニュートラルな新エネルギー資源開発が急務である。新エネルギー資源の一つであるバイオマスは、唯一貯蔵可能で多様な用途をもつ有機性資源である。触媒ガス化プロセスでは、バイオマスを低温熱分解させ、タール(有機化合物の混合物)を生成する。その後、タールは接触水蒸気改質を経て、化学原料に利用可能な高濃度の合成ガス (CO+H<sub>2</sub>) へと変換される (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>l</sub> + (n-1)H<sub>2</sub>O → nCO + (n+m/2-1)H<sub>2</sub>)。そのため、このプロセスには、低温でも高効率でタールを改質する触媒の開発が必要不可欠である。熱分解タールの水蒸気改質は、実条件に近い一方で、反応条件の最適化や炭素析出の原因物質の特定が困難である。そこで、タール中に多く存在する芳香族炭化水素をモデル化合物とした水蒸気改質反応により、活性金属種や炭素析出経路の解明を行い、今後の触媒開発指針を与えることを目的とし、以下 3 つの触媒系において研究を行ってきた。

## ①Co-Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

熱分解タールに高い水蒸気改質活性を示す Co-Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、Co rich fcc Co-Fe 合金と Fe rich bcc Co-Fe 合金が共存し、活性金属種の特定は困難である。そこで、反応条件制御による活性金属種の特定を行った。水素添加なしのトルエン水蒸気改質反応において、Co-Fe/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は経時的な活性劣化が確認され、Fe rich bcc Co-Fe 合金の酸化消失を確認した。一方、水素雰囲気下トルエン水蒸気改質反応において、触媒活性が保持され、反応後 Fe rich bcc Co-Fe 合金の存在を確認した。以上より、Fe rich bcc Co-Fe 合金が改質活性への寄与が大きいことを確認した。

## ②Ni-Fe/Mg/Al 触媒

合金触媒において、従来の製法では、粒子ごとの組成が不均一になりやすい。合金の触媒能力を引き出すには、均一な合金組成の活性点粒子を形成する必要がある。そこで、均一合金触媒の調製を目的とし、ハイドロタルサイト様前駆体を用いた触媒調製を行った。キャラクターゼーションより、Ni-Fe/Mg/Al 触媒は 10 nm 程度の均一 Ni-Fe 合金微粒子と同程度のサイズの MgO 様酸化物微粒子から成るナノコンポジット構造をとることを見出した。この触媒をタールモデル化合物（ベンゼン、トルエン、フェノール）や熱分解タールの水蒸気改質反応に適応したところ、Ni/Mg/Al 触媒と比較して、高い触媒性能を示した。さらに、高濃度フェノールの水蒸気改質反応において、反応中に除去困難なフェノール由来炭素種が活性点を被覆し、Fe 添加効果を阻害することあわせて報告した。

## ③Ni+MnO<sub>x</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

酸化力が高い Mn を添加した Ni+MnO<sub>x</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はトルエンおよび熱分解タールの水蒸気改質反応において高い触媒性能を示した。還元後の XRD および水素吸着量測定より、Ni 金属粒子は MnO<sub>x</sub> に被覆され、Ni-MnO<sub>x</sub> 界面の形成により、水蒸気由来の酸素種が MnO<sub>x</sub> から Ni 上の炭素種へ供給され、改質活性が向上したものと示唆された。

以上、バイオマス変換に関連する触媒化学の分野で顕著な業績を挙げていると評価できる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。